

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-177350

(43)Date of publication of application : 11.09.1985

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
// C09B 26/02
H01L 31/08

(21)Application number : 59-033632

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.02.1984

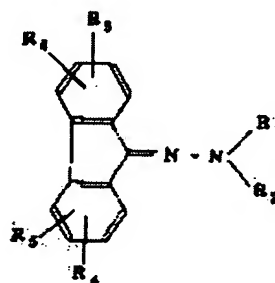
(72)Inventor : KOBAYASHI TOYOKO
MATSUMOTO MASAKAZU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body high in sensitivity, low in fluctuations of potentials on light parts and dark parts at the times of repeated electrostatic charging and exposure and to improve photomemory by forming a layer contg. a specified hydrazone compd.

CONSTITUTION: A photosensitive layer can be enhanced in sensitivity and lowered in residual potential by incorporating, especially, in the electrostatic charge transfer layer of a laminated photosensitive body functionally separated into a charge generating layer and this charge transfer layer, a hydrazone compd. capable of transferring positive holes represented by formula I in which R₁, R₂ are each alkyl, aryl, or aralkyl, and R₃WR₆ are each H, halogen, nitro, amino, alkyl, aralkyl, or alkoxy. Such a photosensitive body can be suppressed in the rise of residual potential to a negligible degree at the time of repeated use, thus permitting good photomemory to be obtained and this photosensitive body to be used for not only copying machines but also widely for CRT printers and plate-making printers, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-177350

⑤Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和60年(1985)9月11日

// G 03 G 5/06
C 09 B 26/02
H 01 L 31/08

7124-2H

6785-4H

7216-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

④発明の名称 電子写真感光体

②特 願 昭59-33632

出願 昭59(1984)2月24日

③発明者	小林 登代子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
③発明者	松本 正和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
④出願人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
④代理人	弁理士 谷山 輝雄	外3名	

明 細 表

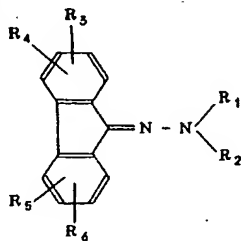
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

下記的一般式で示されるヒドラゾン化合物を含有する層を有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式



ただし、式中 R_1 , R_2 は置換もしくは未置換のアルキル基、アリル基、アラルキル基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、置換もしくは未置換のアミノ基、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基を示す。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関するものである。

従来、電子写真感光体で用いる光導電材料として、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの光導電性材料は、数多くの利点、例えば暗所で適当な電位に帯電できること、暗所で電荷の逸散が少ないことあるいは光照射によって速かに電荷を逸散できるなどの利点をもっている反面、各種の欠点を有している。例えば、セレン系感光体では、温度、湿度、ごみ、圧力などの要因で容易に結晶化が進み、特に昇昇気温度が40℃を超えると結晶化が著しくなり、帯電性の低下や画像に白い斑点が発生するといった欠点がある。硫化カドミウム系感光体は、多量の環境下で安定した感度が得られない点や酸化亜鉛系感光体ではローズベンガルに代装される増感色素による増感効果を必要としているが、この様な増感色素がコロナ帯電による帯電

劣化や露光による光退色を生じるため長期に亘って安定した画像を与えることができない欠点を有している。

一方、ポリビニルカルbazolをはじめとする各種の有機光導電性ポリマーが提案されて来たが、これらのポリマーは、前述の無機系光導電材料に比べ成膜性、耐量性などの点で優れているにもかかわらず今日までその実用化が困難であったのは、未だ十分な成膜性が得られておらず、また感度、耐久性および環境変化による安定性の点で無機系光導電材料に比べ劣っているためであった。また、米国特許第4150987号公報などに開示のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号公報などに記載のトリアールピラゾリン化合物、特開昭51-94828号公報、特開昭51-94829号公報などに記載の9-スチリルアントラセン化合物などの低分子の有機光導電体が提案されている。この様な低分子の有機光導電体は、使用するバインダーを適当に選択することによって、有機光導電性ポリマーの分野で問題となって

いた成膜性の欠点を解消できる様になったが、感度の点で十分なものとは言えない。特に、米国特許第4150987号公報に開示のヒドラゾンを用いた感光体は、帯電と露光を繰り返し実施する際には次第に残留電位が増加するなどの欠点がある。

このようなことから、近年感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離させた積層構造体が提案された。この積層構造を感光層とした電子写真感光体は、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度などの点で改善できる様になった。この様な電子写真感光体は、例えば米国特許第3837851号、同第3871882号公報などに開示されている。

しかし、従来の低分子の有機光導電体を電荷輸送層に用いた電子写真感光体では、未だに十分な感度が得られておらず、また繰り返し帯電および露光を行なった際には明部電位と暗部電位の変動が大きく改善すべき点がある。

本発明の目的は前述の欠点又は不利を解消した

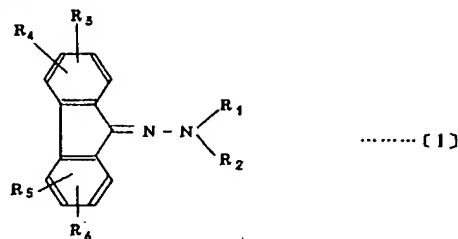
電子写真感光体を提供することにある。

本発明の別の目的は、新規な有機光導電体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した積層型感光層における新規な電荷輸送物質を提供することにある。

本発明のかかる目的は、下記一般式で示されるヒドラゾン化合物を含有する層を有する電子写真感光体によって達成される。

一般式



ただし、式中 R_1 、 R_2 は置換もしくは未置換のアルキル基、アリル基、アラルキル基を示し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ

基、置換もしくは未置換のアミノ基、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基を示す。

更にこの一般式の $R_1 \sim R_6$ について詳述すると R_1 、 R_2 はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル等のアリル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基を示す。

該アルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていても良く、該アリル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていても良く、該アラルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、

エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていても良い。

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子、フッ素、塩素、臭素、アスタト等のハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基を示す。

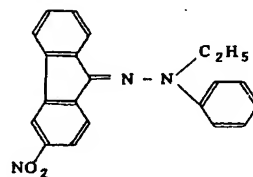
該アミノ基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基で置換されていても良く、該アルキル基はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、アスタト等のハロゲン原子、又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていても良く、該アラルキル基はメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フッ素、

塩素、臭素、アスタト等のハロゲン原子又はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等のジアルキルアミノ基で置換されていても良い。

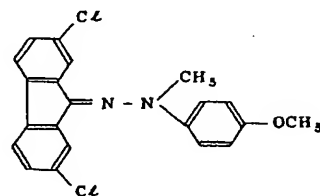
以下に一般式〔I〕で示す化合物についての代例を挙げる。

化合物例

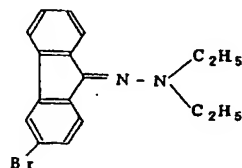
H - (1)



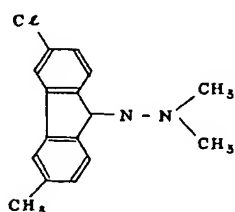
H - (2)



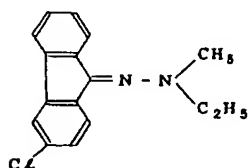
H - (3)



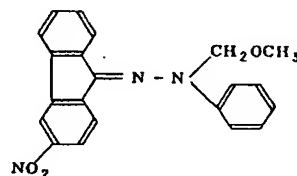
H - (4)



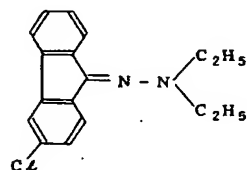
H - (5)



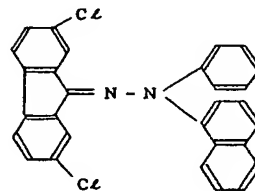
H - (6)



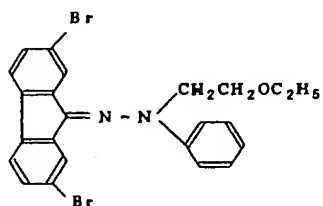
H - (7)



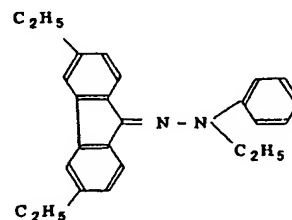
H - (8)



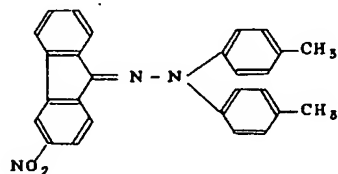
H - (9)



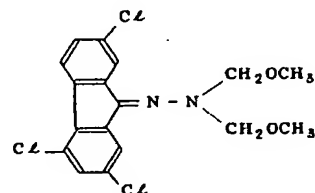
H - (10)



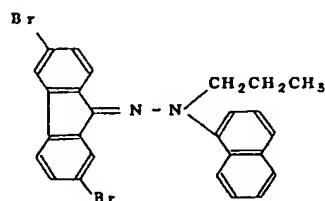
H - (11)



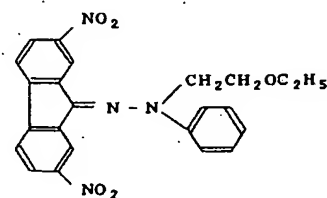
H - (12)



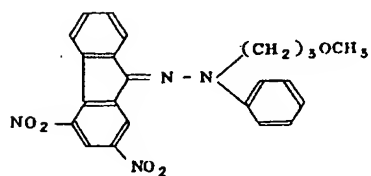
H - (13)



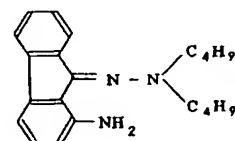
H - (14)



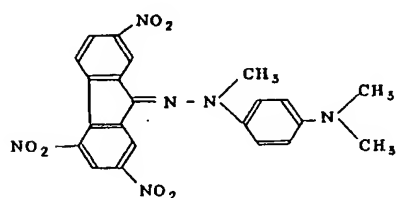
H - (15)



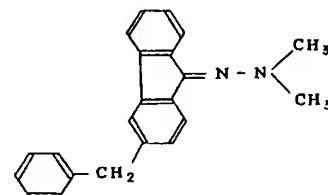
H - (16)



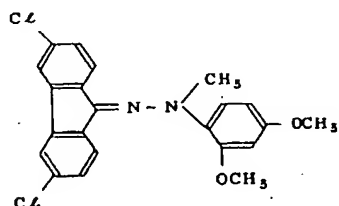
H - (17)



H - (18)



H - (19)



次に前記化合物の合成例を示す。

H - (1) 化合物の合成

N - エチルフェニルアミン 28.7 g (0.236 モル) をエタノール 50 ml、酢酸 50 ml からなる混合溶媒に溶解し、室温で攪拌下亜硝酸ソーダ 17.9 g (0.26 モル) を 20 分間で添加し、引き続き亜鉛末 38.6 g (0.59 モル) を液温 20 ~ 35 °C に

コントロールしながら2.0分間で添加した。亜鉛末添加後更に4.0分攪拌し、析出した固形分と未反応亜鉛を分別した。

一方、3-ニトロフルオレノン47.7g (0.212モル)を酢酸45mlに溶解し、この溶液を室温攪拌下に先の反応液中に添加して黄色沈殿を得た。

生成物を濾取乾燥後メタノール100ml, MEK 150mlの混合溶媒から再結晶し、黄色の結晶33.1gを得た。収率45.3% 元素分析 分子式 $C_{21}H_{17}N_3O_2$

	計算値%	分析値%
C	73.20	73.12
H	4.97	5.02
N	12.19	12.33

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物を用いることができる。

本発明による電荷輸送層は、前記の一般式(1)で示されるヒドラゾン化合物と結着剤とを適当な

溶剤に溶解せしめた溶液を塗布し、乾燥せしめることにより形成させることが好ましい。ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいはこれらの樹脂の繰り返し単位のうち2つ以上を含む共重合体樹脂例えばスチレン-アタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。また、この様な絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と本発明において特定したヒドラゾン化合物との配合割合は、結着剤100重量部当りヒドラゾン化合物を10~500重量とすることが好ましい。これ以上少ないと感度が悪くなり、

又これ以上多いと柔らかくなって機械的特性が悪くなる。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取るとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には、5ミクロン~30ミクロンであるが、好ましい範囲は8ミクロン~20ミクロンである。

この様な電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、又は電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパ

ノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、シクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、フレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加

熱乾燥は、30℃～200℃の温度で5分～2時間の範囲の時間で、静止または送風下で行なうことができる。

本発明における電荷輸送層には、種々の添加剤を含有させることができる。かかる添加剤としては、ジフェニル、塩化ジフェニル、o-ターフェニル、p-ターフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタリン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ジラウリルチオプロピオネート、3,5-ジニトロサリチル酸、各種フルオロカーボン類などを挙げることができる。

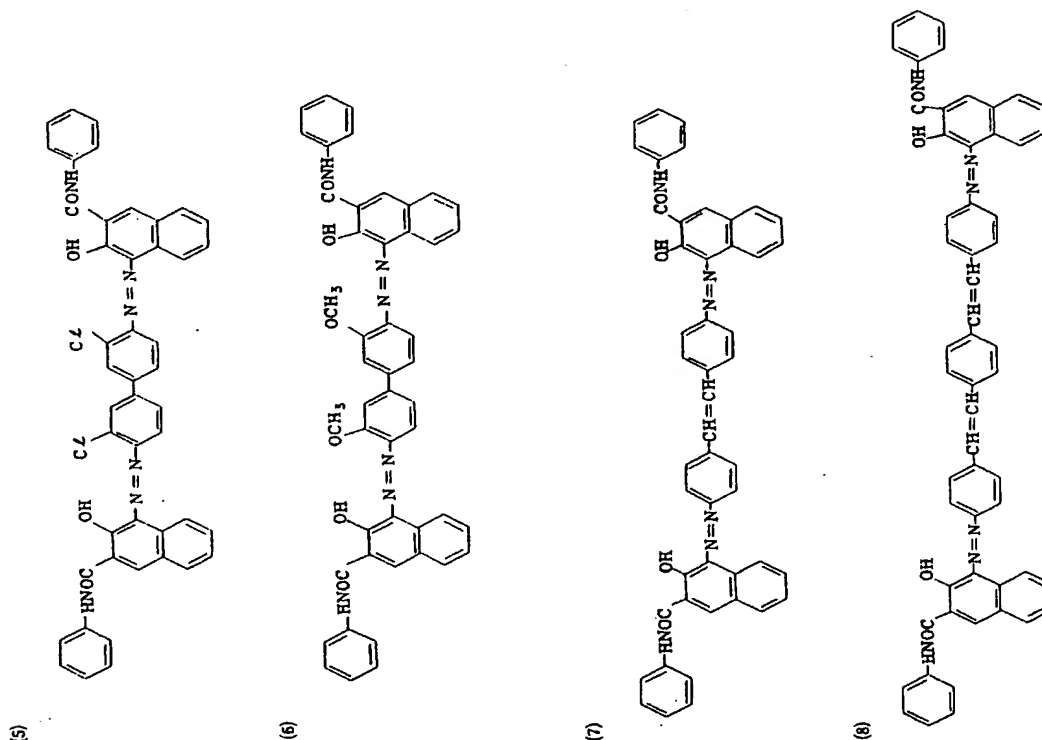
本発明における電荷発生源は、セレン、セレン-テルル、ピリリウム、チオピリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズピレンキノロン顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、非対称キノシアニン、キノシアニンあるいは特開昭54-143645

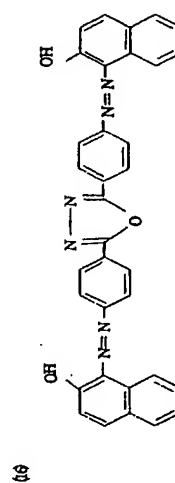
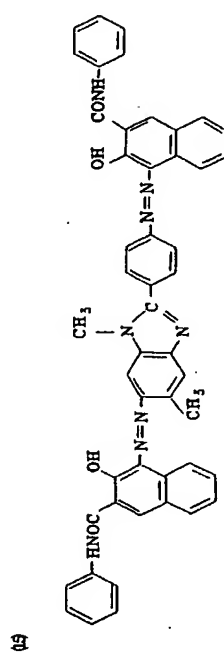
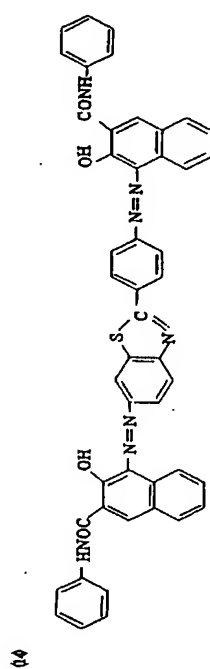
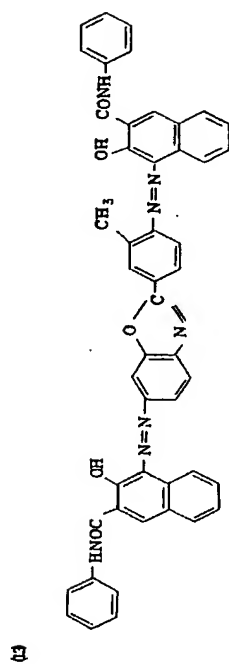
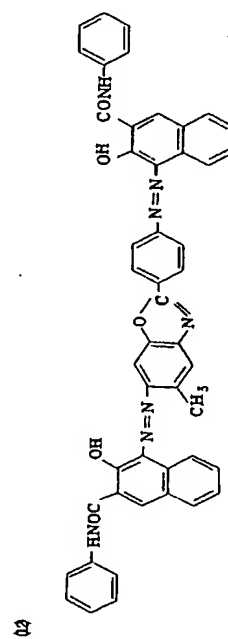
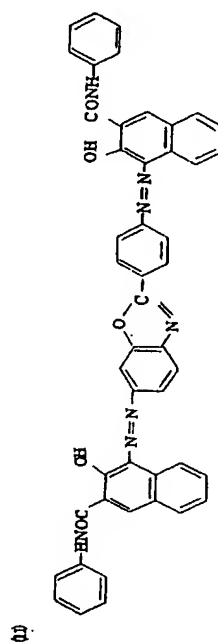
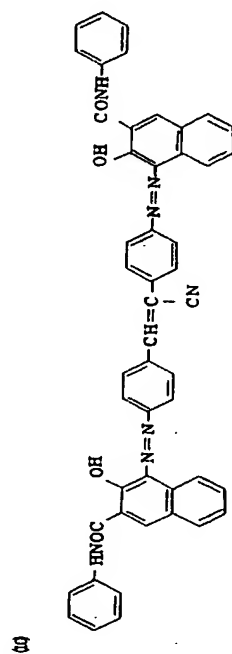
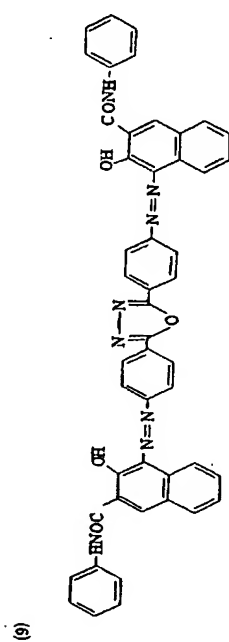
号公報に記載のアモルファスシリコンなどの電荷発生物質から選ばれた別個の蒸着層あるいは樹脂分散層を用いることができる。

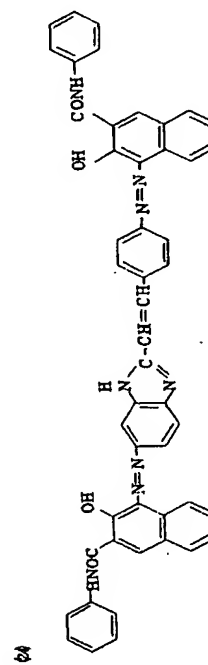
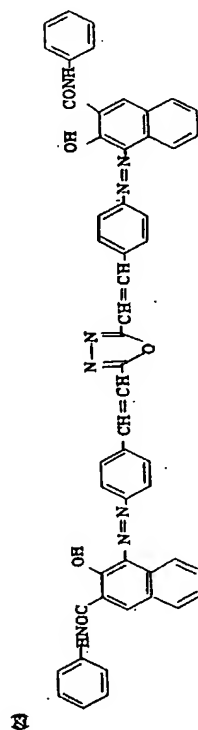
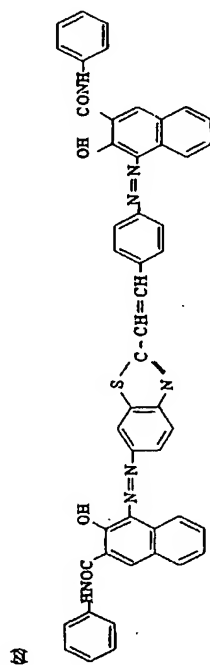
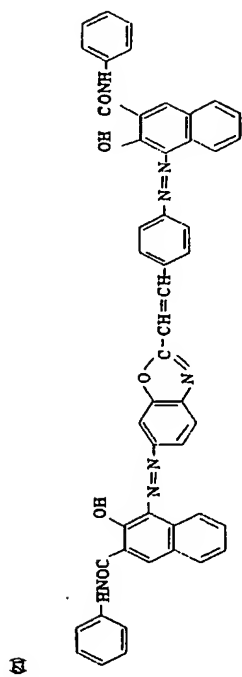
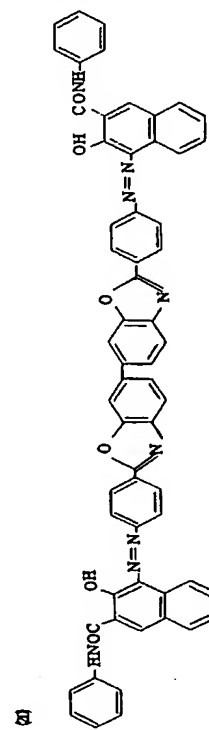
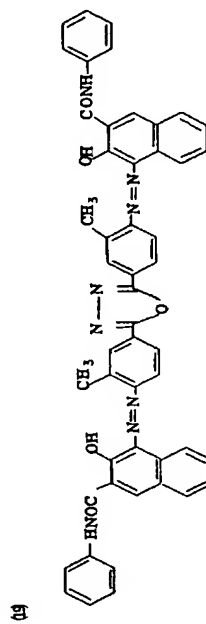
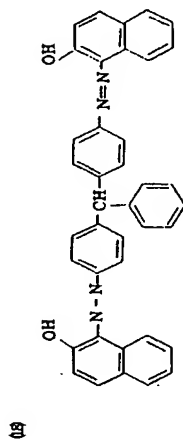
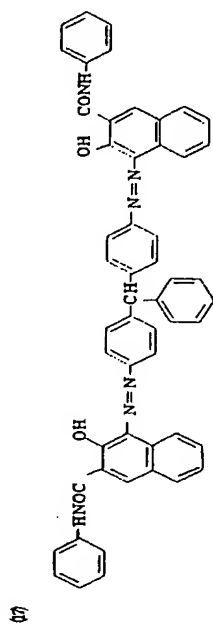
本発明の電子写真感光体に用いる電荷発生物質は、例えば下記に示す無機化合物あるいは有機化合物を挙げることができる。

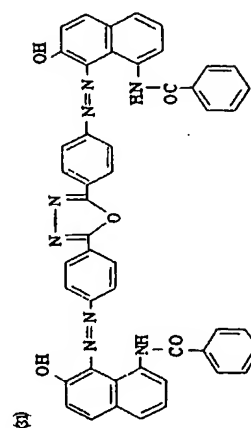
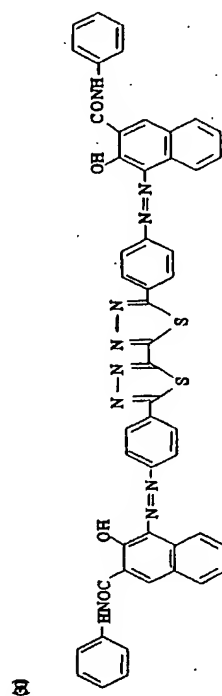
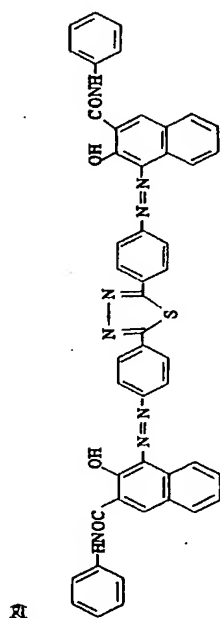
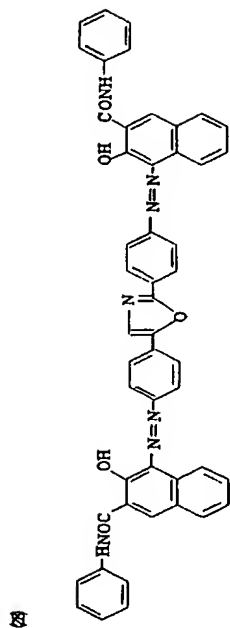
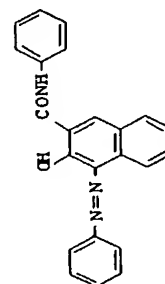
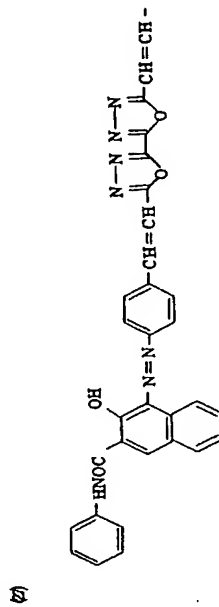
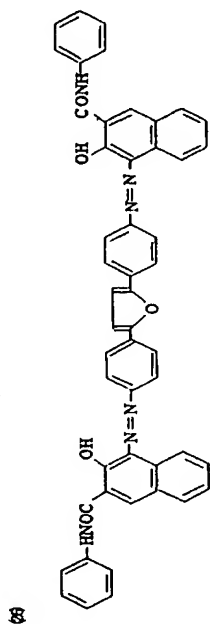
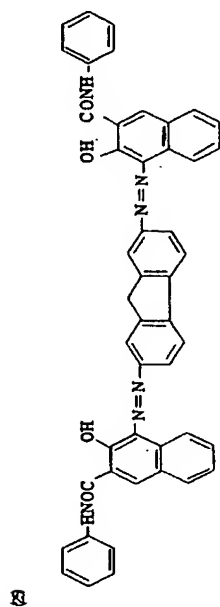
電荷発生物質

- (1) アモルファスシリコン
- (2) セレン-テルル
- (3) セレン-ヒ素
- (4) 硫化カドミウム

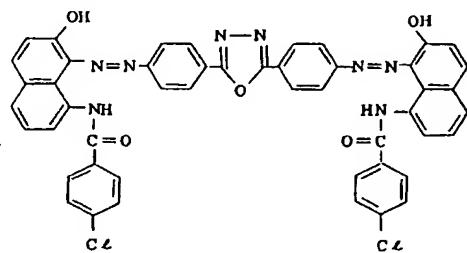




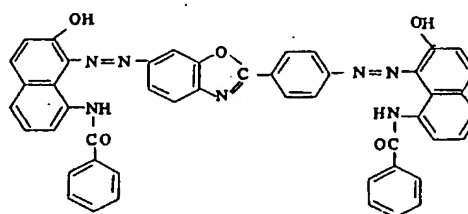




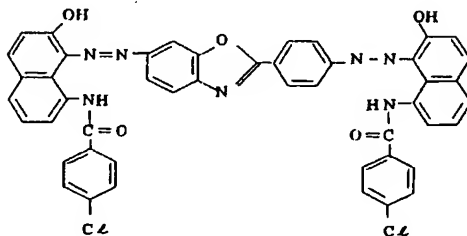
63



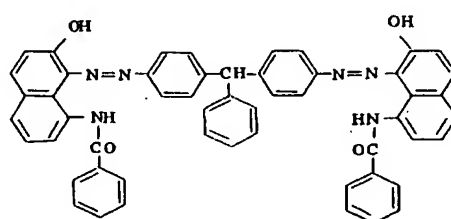
64



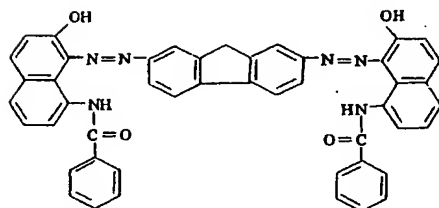
65



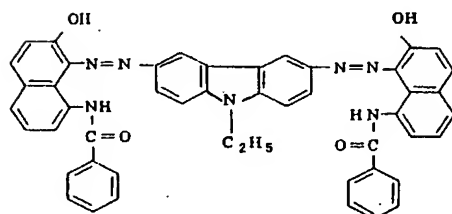
66



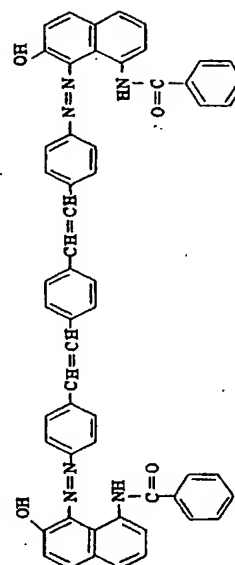
67



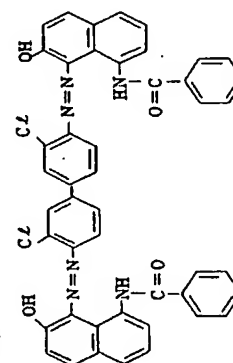
68



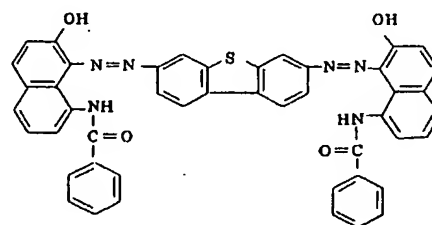
69



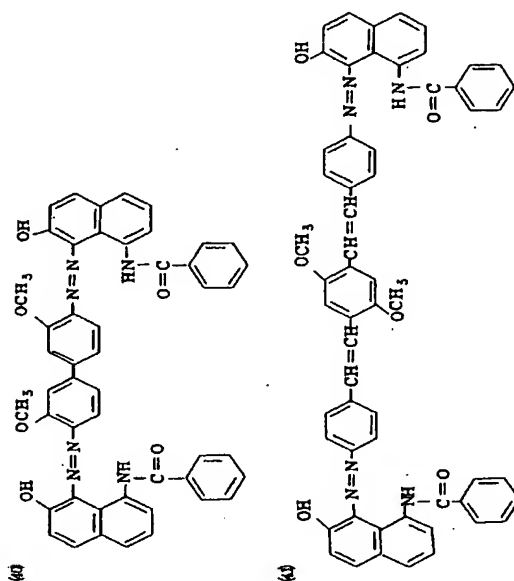
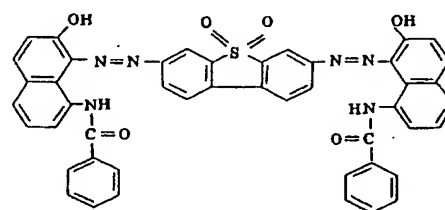
70



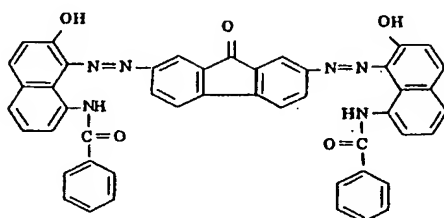
62



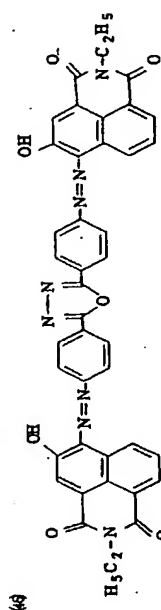
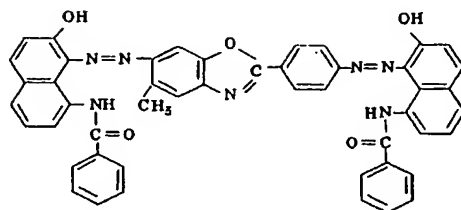
63



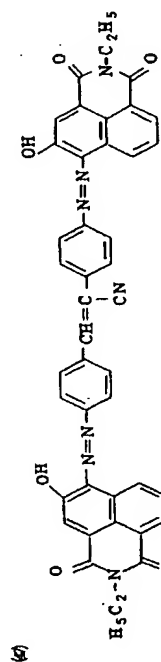
64



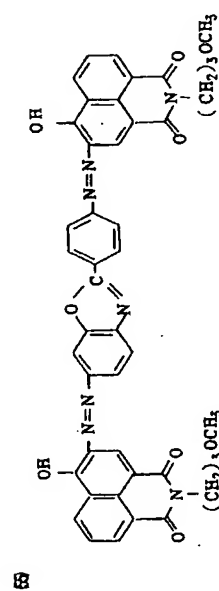
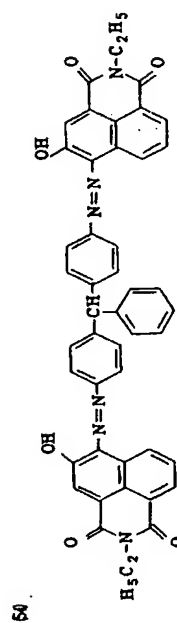
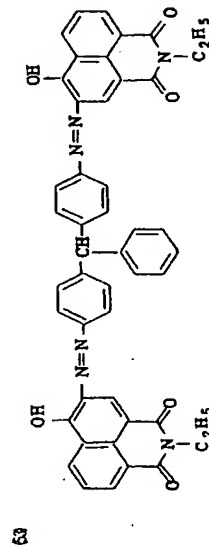
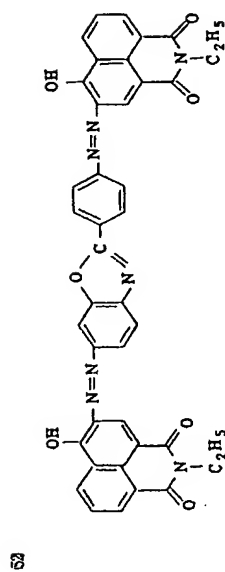
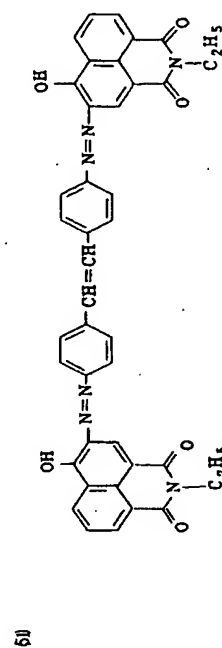
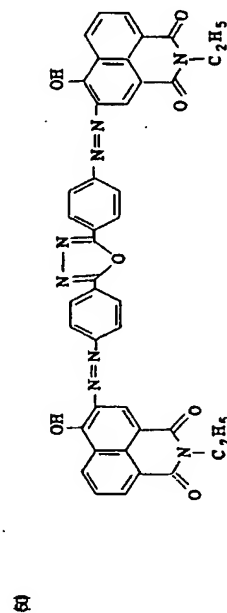
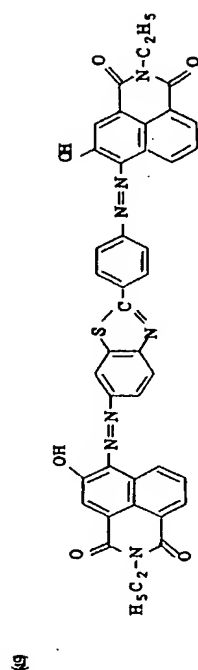
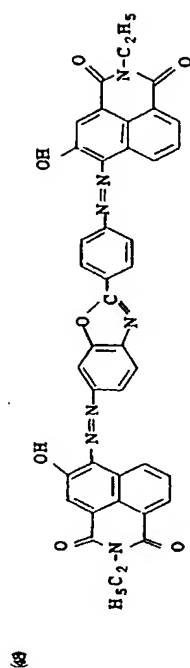
65



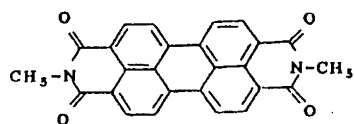
66



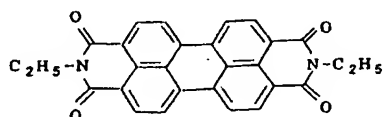
67



58



59

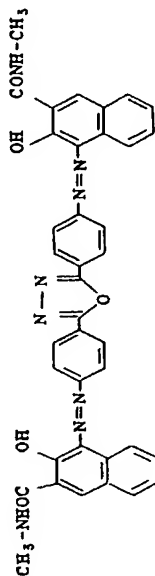


58 スクエアリック酸メチン染料

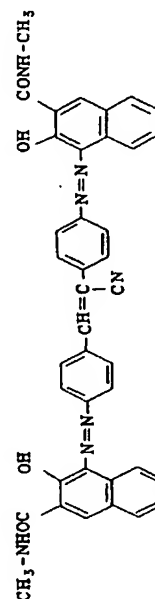
59 インジゴ染料 (C.I. 78000)

60 テオインジゴ染料 (C.I. 78800)

61 β-型銅フタロシアニン



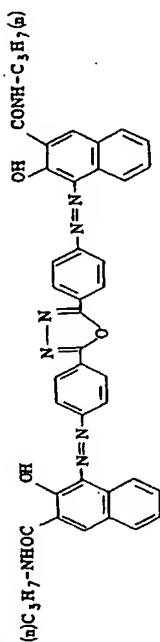
62



63



64



65

電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを基体の上に塗工することによって形成でき、また真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって得ることができる。電荷発生層を塗工によって形成する際に用いる結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、またポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の縮重合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの絶縁性樹脂を挙げることができる。電荷発生層中に含有する樹脂は、80重量%、好ましくは40重量%以下が適している。塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イ

ソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、で

するプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど）、導電性粒子（例えば、カーボンブラック、銀粒子など）を適当なバインダーとともにプラスチックの上に被覆した基体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した基体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電層と感光層の中間に、バリアー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど）、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は、0.1ミクロン～5ミクロン、好ましくは0.5ミクロン～3ミクロンが適当である。

導電層、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層し

きる限り多くの前記有機光導電体を含有し、且つ発生した電荷キャリアの飛程を短かくするために、導電層、例えば5ミクロン以下、好ましくは0.01ミクロン～1ミクロンの膜厚をもつ導電層とすることが好ましい。このことは、入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて、多くの電荷キャリアを生成すること、さらに発生した電荷キャリアを再結合お捕獲（トラップ）により失活することなく電荷輸送層に注入する必要があることに帰因している。

この様な電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する基体の上に設けられる。導電層を有する基体としては、基体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム-酸化錫合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有

た感光体を使用する場合において、

化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要がある、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ未露光部との間に静電コントラストが生じる。現像時には電子輸送物質を用いた場合とは逆に正電荷性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のジスアゾ顔料あるいは米国特許第3554745号、同第3567438号、同第3586500号公報などに開示のピリリウム染料、チアピリリウム染料、セレナピリリウム染料、ペンゾピリリウム染料、ペンゾチアピリリウム染料、ナフトピリリウム染料、ナフトチアピリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号公報などに開示のピリリウム染料とアルキリア

ンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-(4-ビス-(2-クロロエチル)アミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤(例えば、ジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロルエタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロルベンゼン、ブromoベンゼン、1,2-ジクロルベンゼン)に溶解した後、これに非極性溶剤(例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リタロインを加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。この具体例における電子写真感光体には、ステレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレー

ト、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザープリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明によれば、高感度の電子写真感光体を与えることができ、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さく、しかもフォトメモリー性を有効に改善できる利点を有している。

以下、本発明を実施例に従って説明する。

実施例 1.

東洋インキ製造(株)製の β 型銅フタロシアニン(商品名Lionel Blue NCB Toner)を水、エタノールおよびベンゼン中で順次洗浄後、伊過して精製した顔料7g;デュボン社製の「商品名:ポリエステルアドヒーズ49.000(固形分20%)」14g;トルエン35g;ジオキサン35gを混

合し、ボールミルで6時間分散することによって塗工液を調製した。この塗工液をアルミニウムシート上に乾燥膜厚が0.5ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を作成した。

次に、電荷輸送化合物として前記例示化合物H-(1)を7gとポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製の商品名「バンライトK-1300」)7gとをテトラヒドロフラン35gとクロロベンゼン35gの混合溶媒中に攪拌溶解させて得た溶液を先の電荷発生層の上に、マイヤーバーで乾燥膜厚が11ミクロンとなる様に塗工して、2層構造からなる感光層をもつ電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体を川口電機(株)製静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタック方式で-5kVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度5Luxで露光し帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減させた時の電位(V_1)を1/2に減衰するに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した感光体を-5.6kVのコロナ帯電器、露光量10Lux・secの露光光学系、現像器、転写帯電器、除電露光光学系およびクリーナーを備えた電子写真複写機のシリンダーに貼り付けた。この複写機は、シリンダーの駆動に伴い、転写紙上に両像が得られる構成になっている。この複写機を用いて、初期の明部電位(V_L)と暗部電位(V_D)および5000回使用した後の明部電位(V_L)と暗部電位(V_D)を測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -580ボルト

V_1 : -570ボルト

$E_{1/2}$: 13.4 Lux・sec

初 期

V_D : -630ボルト

V_L : -50ボルト

5000回耐久後

V_D : -625ボルト

V_L : -60ボルト

実施例 2 ~ 14

この各実施例においては、前記実施例1で用いた電荷輸送化合物として例示化合物H-(1)の代わりに例示化合物H-(2), H-(3), H-(4), H-(5), H-(6), H-(7), H-(8), H-(9), H-10, H-11, H-12, H-13, H-14を用いた場合は、実施例1と同様の方法によって電子写真感光体を作成した。

各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。その結果を次に示す。

実施例	例示化合物	$E_{1/2}$ (Lux·sec)	V_D (-ボルト)	V_1 (-ボルト)
2	H-(2)	3.3	-580	-570
3	H-(3)	5.0	-575	-565
4	H-(4)	5.2	-560	-550
5	H-(5)	4.7	-565	-560
6	H-(6)	4.1	-550	-545
7	H-(7)	3.2	-585	-575
8	H-(8)	3.0	-570	-560
9	H-(9)	4.6	-565	-555
10	H-10	4.0	-550	-545
11	H-11	5.3	-555	-550
12	H-12	4.9	-570	-565
13	H-13	2.9	-575	-570
14	H-14	3.6	-570	-560

実施例	初 期		5000回耐久後	
	V_D (-ボルト)	V_L (-ボルト)	V_D (-ボルト)	V_L (-ボルト)
2	-645	-90	-635	-95
3	-635	-90	-630	-95
4	-650	-75	-640	-80
5	-635	-60	-630	-70
6	-645	-40	-640	-60
7	-650	-45	-640	-60
8	-650	-80	-640	-95
9	-620	-95	-610	-100
10	-655	-35	-650	-45
11	-655	-60	-650	-70
12	-645	-50	-635	-65
13	-635	-50	-630	-65
14	-640	-75	-630	-80

実施例 15

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gと前記例示ヒドラゾン化合物(H-15)を5gをポリエステル(ポリエステルアドヒーズP49000:デュポン社製)のトルエン(50)-ジオキサン(50)溶液100mlに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15ミクロンとなる様にマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

この様にして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_D : -575ボルト

V_1 : -565ボルト

$E_{1/2}$: 4.0 Lux·sec

初 期

V_D : -670ボルト

V_L : -70ボルト

5000回耐久後

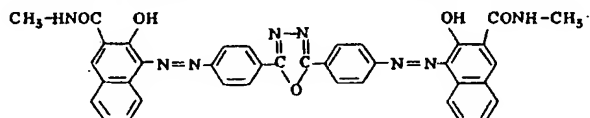
V_D : -660 ボルト

V_L : -80 ボルト

実施例 16

アルミ板上にカゼインのアミノ水溶液(カゼイン11.2 g、28%アミノ水1 g、水222 ml)をマイヤーバーで塗布乾燥し、膜厚が1ミクロンの接着層を形成した。

次に上記構造を有するジスアゾ染料5 gと、



ブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2 gをエタノール95 mlに溶かした液と共に分散した後、接着層上に塗工した乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる電荷発生層を形成した。

次に、前記例示のヒドラゾン化合物(H-04)を5 gとポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネート(粘度平均分子量30000)5 gをジクロルメタン150 mlに溶かした液を電

荷発生層上に塗布、乾燥し、膜厚が11ミクロンの電荷輸送層を形成することによって電子写真感光体を作成した。

この様にして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_D : -570 ボルト

V_L : -560 ボルト

$E_{1/2}$: 4.2 Lux·sec

初期

V_D : -660 ボルト

V_L : -90 ボルト

5000回耐久後

V_D : -650 ボルト

V_L : -95 ボルト

実施例 17

表面が清浄にされた0.2 mm厚のモリブデン板(基板)をグロー放電蒸着槽内の所定位置に固定した。次に槽内を排気し、約 5×10^{-6} torrの真空度にした。その後ヒーターの入力電圧を上昇さ

せモリブデン基板温度を150℃に安定させた。その後水素ガスとシランガス(水素ガスに対し15容積%)を槽内へ導入しガス流量と蒸着槽メインバルブを調整して0.5 torrに安定させた。次に誘導コイルに5 MHzの高周波電力を投入し槽内のコイル内部にグロー放電を発生させ30 Wの入力電力とした。上記条件で基板上にアモルファスシリコン膜を生長させ膜厚が2 μmとなるまで同条件を保った後グロー放電を中止した。その後加熱ヒーター、高周波電源をオフ状態とし、基板温度が100℃になるのを待ってから水素ガス、シランガスの流出バルブを閉じ、一旦槽内を 10^{-5} torr以下にした後大気圧にもどし基板を取り出した。次いでこのアモルファスシリコン層の上に電荷輸送化合物として例示化合物H-04を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層を形成した。

こうして得られた感光体を帯電群光実験装置に設置し6 kVでコロナ帯電し直ちに光像を照射した。光像はタングステンランプ光源を用い透過型のテストチャートを通して照射された。その後直

ちに④荷電性の現像剤(トナーとキャリアを含む)を感光体表面にカスケードすることによって感光体表面に良好なトナー画像を得た。

実施例 18

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3 gとポリ(4,4'-インプロピリデンジフェニレンカーボネート)3 gをジクロルメタン200 mlに十分に溶解した後、トルエン100 mlを加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を分別した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液にn-ヘキサン100 mlを加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体5 gをポリビニルブチラール2 gを含有するメタノール溶液95 mlに加え、6時間ボールミルで分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が0.4ミクロンとなる様にマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

次いで、この電荷発生層の上に例示化合物H-04

を用いる以外は実施例1と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -560 ボルト

V_1 : -555 ボルト

$E_{1/2}$: 5.2 Lux·sec

初 期

V_D : -655 ボルト

V_L : -80 ボルト

5000回耐久後

V_D : -650 ボルト

V_L : -90 ボルト

実施例 19

実施例18で用いた共晶鉛体と同様のもの5gと前記例示のヒドラゾン化合物(H-4)5gをポリエステル(ポリエステルアトビーズ49000:デュポン社製)のテトラヒドロフラン液150mlに加えて、十分に混合撹拌した。この液をアルミ

ニウムシート上にマイヤーバーにより乾燥後の膜厚が15 μ となる様に塗布した。

この感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。この結果を次に示す。

V_0 : -565 ボルト

V_1 : -550 ボルト

$E_{1/2}$: 3.8 Lux·sec

初 期

V_D : -640 ボルト

V_L : -90 ボルト

5000回耐久後

V_D : -635 ボルト

V_L : -90 ボルト